

УДК 535.343.2, 539.213.27

## **ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА PbSe КВАНТОВЫХ ТОЧЕК, СФОРМИРОВАННЫХ ВО ФТОРОФOSФАТНОМ СТЕКЛЕ**

**Е.В. Колобкова, А.В. Полякова, А.Н. Абдршин, А.О. Трофимов, Н.В. Никоноров, В.А. Асеев**

На основании анализа данных дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновской дифрактометрии и оптической спектроскопии рассмотрены особенности формирования квантовых точек PbSe во фторофосфатном стекле системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{AlF}_3-\text{ZnO}$ . Определены размеры синтезированных квантовых точек (4–9 нм). Для всех размеров квантовых точек наблюдалась интенсивная люминесценция в спектральной области 0,5–1,7 мкм. Сделано предположение, что полоса люминесценции с максимумом 575 нм, возникающая при малых временах термообработки, связана с люминесценцией кластеров  $\text{PbSe}_n$  и  $\text{Se}_n$ , где  $n=2,3,4$ . Дальнейшее увеличение времени термообработки приводит к сдвигу максимума полосы люминесценции до 1500 нм.

**Ключевые слова:** квантовые точки, фторофосфатные стекла, PbSe, молекулярные кластеры.

### **Введение**

В последние десятилетия стекла, содержащие квантовые точки (КТ), привлекают особое внимание для создания элементной базы фотоники. Раньше стекла с КТ использовались в качестве цветных светофильтров и насыщающихся поглотителей излучения. На сегодняшний день их возможные области применения существенно расширены и включают в себя люминесцентные маркеры, сенсоры и конвекторы широкого спектра излучения, люминофоры для белых светодиодов и т.д.

КТ PbSe характеризуются широким диапазоном размеров, соответствующих режиму сильного квантования, так как электрон, дырка и экситон имеют относительно большие радиусы экситона Бора. Так, в PbSe радиусы электрона, дырки и экситона Бора равны 23, 23 и 46 нм соответственно. Такие значения радиусов позволяют достигать режима сильного размерного квантования на сравнительно больших частицах.

В качестве матрицы для формирования КТ могут быть использованы жидкости (коллоидные растворы), органические полимеры и стекла. Коллоидные растворы демонстрируют высокой квантовый выход люминесценции и распределение КТ по размерам, близкое к монодисперсному [1]. Высокий квантовый выход  $1s-1s$  перехода достигается за счет дополнительной пассивации поверхности КТ слоями более широкозонных полупроводников [2]. Несмотря на высокие оптические параметры, достигнутые на сформированных в коллоидных растворах и диспергированных в органическую полимерную матрицу КТ, существуют практические приложения, которые не могут быть реализованы на таких системах. К ним, прежде всего, относятся волоконные и планарные волноводы. Стекла являются оптимальной матрицей для вытяжки волокон или проведения ионного обмена при создании планарных волноводов.

Основой для практического использования КТ является радикальное изменение оптических свойств, возникающее вследствие квантового размерного эффекта, проявляющегося в диапазоне размеров, когда нанокристалл становится меньше радиуса экситона Бора. Именно такой нанокристалл называется КТ и имеет дискретный оптический спектр, причем дырка и электрон квантуются независимо друг от друга. В настоящее время практически отсутствуют сведения, за исключением работ [3–5], о формировании в стеклах полупроводниковых PbSe нанокристаллов, характеризующихся сдвигом края оптического поглощения в широком диапазоне длин волн и демонстрирующих квантовые переходы в спектре оптического поглощения. Данные о люминесценции квантовых точек, сформированных в стеклообразных матрицах, крайне скудны и ограничиваются работами [6, 7].

Целью представленного исследования являлось изучение изменения спектрально-люминесцентных характеристик КТ PbSe, сформированных во фторофосфатных стеклах в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{AlF}_3-\text{ZnO}$ , при изменении их размеров.

### **Методика эксперимента и результаты исследований**

В качестве образцов для исследования были выбраны стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{AlF}_3-\text{ZnO}(\text{Se})-\text{PbF}_2$ , для синтеза которых применялись материалы марки «ХЧ» и «ОСЧ». Вес навески составлял 50 г, синтез проводился в течение 40 мин при температуре  $T=950-1000^\circ\text{C}$  в закрытых стеклоуглеродных тиглях в атмосфере аргона. Такие условия синтеза позволяли получать стекла с высоким уровнем пропускания в диапазоне 0,3–5 мкм. Стекломаасса вырабатывалась между двумя холодными стеклоуглеродными пластинами, закаленные стекла имели толщину не более 2 мм и отжигались при температуре несколько ниже температуры стеклования  $T_g$  для снятия остаточных напряжений.

Характеристические температуры при выборе температурно-временного режима получения стеклокерамики были определены на основании данных, полученных при анализе кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Исходные стекла и подвергнутые вторичной термообработке образцы стеклокерамики для измерения спектрально-люминесцентных характеристик были отшлифованы, отполированы и имели толщину 1 мм. Термограммы исследуемых образцов стекол регистрировались с помощью дифференциального сканирующего калориметра STA 449F1 Jupiter фирмы Netzsche.

Спектры поглощения образцов снимались на спектрофотометре Varian Cary 500 в диапазоне 300–3300 нм (оптическая плотность  $D=0-10$ ; разрешение 0,1 нм, время интеграции 0,5 с). Спектры люминесценции были измерены на волоконном спектрометре EPP2000-UVN-SR (StellarNet) с возбуждением люминесценции полупроводниковыми лазерами ( $\lambda = 409$  и 980 нм). Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре общего назначения «Rigaku Ultima IV» с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения и детектором D/teX Ultra.

### Теплофизические характеристики

Термограмма исследуемых стекол, перспективных для создания объемных стеклокристаллических материалов (прозрачных стеклокерамик), должна иметь два неперекрывающихся экзопика: первый должен соответствовать выделению в объеме стекла активной кристаллической фазы (например, PbSe), второй соответствует поверхностной кристаллизации. Выбор температуры термообработки в начале первого пика позволяет полностью исключить поверхностную кристаллизацию, которая приводит к неконтролируемому росту больших кристаллов.

Термограмма исследуемого стекла (рис. 1) демонстрирует два разделенных экзотермических пика. Первый пик, соответствующий выделению кубической модификации PbSe, находится при  $T=430-470^\circ\text{C}$  (удельная энтальпия составила 3,7 Дж/г), второй соответствует кристаллизации  $\text{NaPO}_3$ . На основании ДСК был определен температурный режим для проведения направленной контролируемой кристаллизации.

Известно, что для оптимизации распределения КТ по размерам и приближении этого распределения к монодисперсному необходимо двухстадийный режим термообработки, а для возможности контроля за ростом кристаллов необходимо выбирать минимальные  $T_1$  и  $T_2$  из температурного интервала [8]. Первая, низкотемпературная стадия ( $T_1$ ) должна обеспечить рост определенного числа зародышей. Вторая стадия ( $T_2$ ) должна приводить к росту нанокристаллов преимущественно определенного размера. Известно, что максимум скорости роста зародышей лежит вблизи температуры стеклования  $T_g$ , которая определяется как температура перегиба и составляет для данного стекла  $380^\circ\text{C}$ . Чтобы ограничить число зародышей кристаллизации, необходимо выбрать наименьшую  $T_1$ . В нашем исследовании была выбрана температура  $T_1=320^\circ\text{C}$ , время формирования зародышей кристаллизации 60 мин и  $T_2=415^\circ\text{C}$ . Стекла были обработаны при температуре  $T_2$  в течение 20–120 мин.

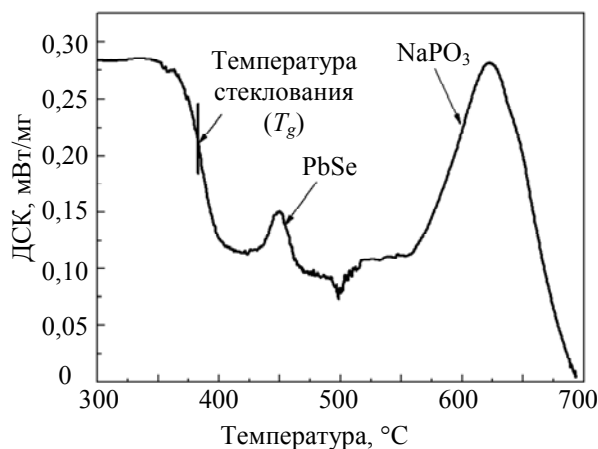


Рис. 1. Термограмма дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК) исходного стекла

### Спектрально-люминесцентные исследования

Спектры поглощения для пяти времен термообработки (ТО) при  $T_2=415^\circ\text{C}$  представлены на рис. 2. Видно, что при изменении времени от 20 мин до 120 мин происходит сдвиг края поглощения от 400 нм до 2100 нм. Такое изменение связано с формированием и ростом нанокристаллов. Наблюдаемый дискретный спектр характерен для квантовых точек и обусловлен возникновением дискретных переходов в квазиатоме, каковым является квантовая точка. Для первого времени термообработки не происходит возникновения дискретных полос, по-видимому, КТ в нем отсутствуют. При увеличении времени ТО до 40 мин возникает полоса с максимумом 1190 нм. Используя для расчета размеров формулу [9], получаем размеры (диаметр) синтезированных квантовых точек:

$$E_g(D) = E_g(\infty) + \frac{1}{0,0105 \times D^2 + 0,2655 \times D + 0,0667},$$

где  $D$  – эффективный диаметр квантовых точек, нм;  $E_g(D)$  – энергия запрещенной зоны квантовой точки PbSe, эВ;  $E_g(\infty)$  – энергия запрещенной зоны объемного полупроводника PbSe (0,29 эВ). Диаметр синтезированных квантовых точек составил 4,1; 5,2; 7,8 и 9,1 нм для времен ТО соответственно 40, 60, 90 и 120 мин.

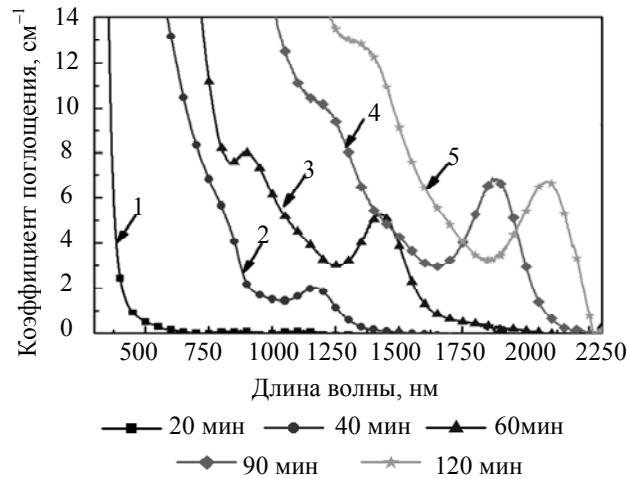


Рис. 2. Спектры поглощения для пяти времен термообработки (20, 40, 60, 90, 120 мин, образцы 1–5 соответственно) при  $T_2=415^\circ\text{C}$ .

Сдвиг полосы поглощения, происходящий после термической обработки исходного стекла в течение 20 мин, требует дальнейшего уточнения. Для первого экситонного перехода были рассчитаны полуширины полос поглощения при изменении размера квантовых точек. Оказалось, что при увеличении размеров от 4,1 до 9,1 нм полуширина полосы, обусловленная частично неоднородным уширением, т.е. разбросом КТ по размерам, уменьшается от 1136 до 518  $\text{cm}^{-1}$ .

Для образцов стекол 1–5 (рис. 2) и дополнительно образца, подвернутого температурной обработке в течение 30 мин (образец 6) (рис. 3, а), были получены спектры люминесценции.

Измерения люминесценции показали следующие результаты. Люминесценция образцов 1 и 6 при возбуждении излучением лазерного диода с длиной волны 409 нм представлена на рис. 3, а. Для образца 1 с временем ТО 20 мин наблюдается одна сложная полоса с максимумом 575 нм. Данная полоса может быть связана с люминесценцией кластеров  $\text{PbSe}_n$  и  $\text{Se}_n$ , где  $n=2,3,4$ .

Увеличение времени ТО до 30 мин приводит к сдвигу максимума люминесценции с 575 нм до 633 нм и возникновению полосы 1000 нм. Такое изменение спектра может быть связано с увеличением размеров кластеров (полоса с максимумом 575–633 нм) и появлением малой концентрации квантовых точек (полоса с максимумом 1000 нм). Следует отметить, что полосы имеют сложную структуру, в частности, полоса, обусловленная квантовыми точками, состоит из полос с максимумами 940, 970 и 1018 нм.

Для образцов 2–5 (рис. 2) люминесценции при возбуждении излучением лазерного диода с длиной волны 409 нм не наблюдается вследствие большого собственного поглощения на этой длине волны. Для образцов 2 и 3 люминесценция наблюдалась при возбуждении излучением лазерного диода с длиной волны 980 нм (рис. 3, б).

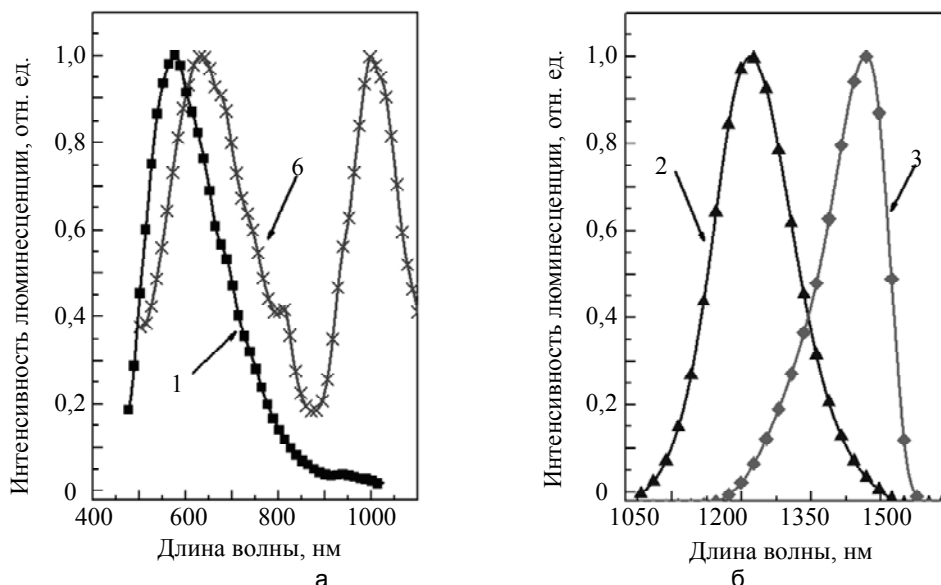


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов 1 и 6 при возбуждении излучением лазерного диода с длиной волны 409 нм (а); спектры люминесценции квантовых точек в стеклах 2 и 3 при возбуждении лазерным диодом с длиной волны 980 нм (б)

Сопоставление спектров поглощения и люминесценции КТ приведено в таблице.

Номер образца	Время термообработки, мин	Средний диаметр КТ, нм	Максимум пика (переход $1s-1s$ )	Полуширина пика (переход $1s-1s$ ), $\text{см}^{-1}$	Третий экситонный переход, нм	Максимум люминесценции, нм	Стоксовский сдвиг, $\text{см}^{-1}$
1	20	–	–	–	–	575	–
6	30	–	–	–	–	633, 1000	–
2	40	4,1	1179	1136	828	1347	1059
3	60	5,2	1429	1002	913	1595	728
4	90	7,8	1882	564	1401	–	–
5	120	9,1	2082	518	1333	–	–

Ввиду малой концентрации кристаллической фазы рентгеновская дифракция для образцов 1, 2, 3 и 4 не наблюдалась. В то же время для образца 5 рентгеновская дифракция хорошо регистрируется (рис. 4).

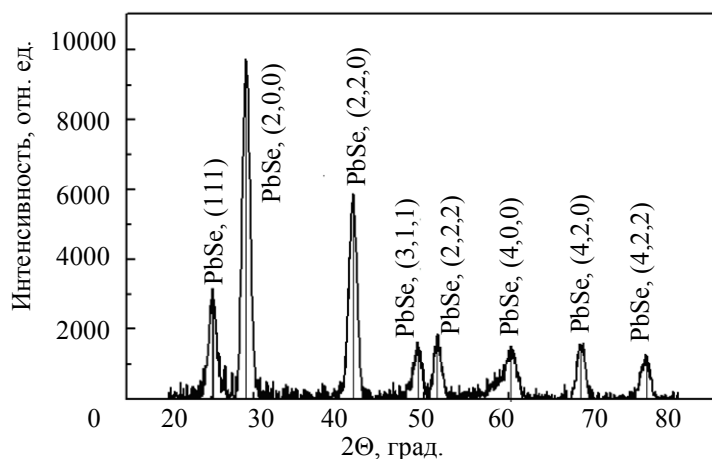


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образца 5. Вертикальные линии указывают положение дифракционных максимумов объемного кристалла PbSe

Сопоставление положений дифракционных максимумов с табличными для кубической модификации PbSe показывает полное совпадение значений межплоскостных расстояний. Расчет по формуле Дебая–Шерера дает значение диаметра 9 нм, что хорошо согласуется с результатом, полученным из спектров поглощения.

### Заключение

В работе были изучены оптические свойства квантовых точек PbSe, сформированных во фторофосфатных стеклах. Использование формулы, связывающей размеры нанокристаллов и энергию первого экситонного уровня, позволило оценить диапазон изменения размеров синтезированных квантовых точек (4–9 нм). Для всех размеров квантовых точек обнаружена интенсивная люминесценция в области от 500 нм до 1,7 мкм. На начальной стадии роста нанокристаллов наблюдается одна полоса люминесценции с максимумом 575 нм. Данная полоса может быть связана с формированием в стекле кластеров  $\text{PbSe}_n$  и  $\text{Se}_n$ , где  $n=2,3,4$ . При увеличении времени термообработки реализуется промежуточная стадия, на которой присутствуют как кластеры, так и квантовые точки PbSe, характеризующиеся люминесценцией в области 1000 нм. Дальнейшее увеличение времени термообработки приводит к сдвигу максимума полосы люминесценции до 1700 нм. Данные рентгеновской дифракции подтверждают справедливость отнесения всех наблюдаемых оптических закономерностей к формированию и росту квантовых точек PbSe.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-1288 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Соглашение № 14.В37.21.0169 Минобрнауки РФ).

### Литература

- Sashchiuk A., Langof L., Chaim R., Lifshitz E. Synthesis and characterization of PbSe and PbSe/PbS core-shell colloidal nanocrystals // *J. of Crystal growth*. – 2002. – V. 240. – P. 431–437.
- Kovalenko M.V., Schaller R.D., Jarzab D. et al. Inorganically Functionalized PbS-CdS Colloidal Nanocrystals: Integration into Amorphous Chalcogenide Glass and Luminescent Properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – № 5. – P. 2457–2460.

3. Kolobkova E.V., Petrikov V.D., Lipovskii A.A. PbSe quantum dot doped phosphate glass // *Electronics Letters*. – 1997. – V. 33. – № 1. – P. 101–102.
4. Lipovskii A.A., Kolobkova E.V., Petrikov V.D., Wise F. Synthesis and characterization of PdSe quantum dots in phosphate glasses // *Appl. Phys. Letters*. – 1997. – V. 71 – № 23. – P. 3406–3408.
5. Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Асеев В.А. Влияние серебра на рост квантовых точек во фторофосфатных стеклах // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. – 2012. – № 5 (81). – С. 1–4.
6. Jieun Chang, Chao Liu, Jong Heo. Optical properties of PbSe quantum dots doped in borosilicate glass // *J. of Non-Cryst. Solids*. – 2009. – V. 355. – P. 1897–1899.
7. Loiko P.A., Rachkovskaya G.E., Zaharevich G.D., Gurin V.S., Gapjnenko, M.C., Yumashev K.V. Optical properties of novel PbS and PbSe quantum dot-doped alumino-alkali-silicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2012. – V. 358. – P. 1840–1845.
8. Сборник трудов X Международной Конференции «Прикладная оптика–2012». – СПб, 2012. – Т. 2. – С. 170–174.
9. Allan G., Delerue C. Confinement effects in PbSe quantum well and nanocrystal // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 70. – № 24. – P. 245321.

- Колобкова Елена Вячеславовна* – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, доцент, Kolobok106@rambler.ru
- Полякова Александра Валерьевна* – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, avpoliakova@bk.ru
- Абдришин Альберт Наильевич* – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, avpoliakova@bk.ru
- Трофимов Александр Олегович* – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, Eхertional777@mail.ru
- Никоноров Николай Валентинович* – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, Nikonogov@oi.ifmo.ru
- Асеев Владимир Анатольевич* – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, ассистент, Aseev@oi.ifmo.ru

УДК 539.26+620.179.152.1

## **САМООРГАНИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА СВИНЦА РАЗНОГО РАЗМЕРА**

**Е.В. Ушакова, В.В. Голубков, А.П. Литвин, П.С. Парфенов, А.В. Баранов**

Исследован процесс самоорганизации полупроводниковых наночастиц сульфида свинца, люминесцирующих в спектральной области 0,8–2 мкм. Соответствующие диаметры наночастиц, вычисленные с помощью рентгенофазового анализа, составляли 2,5–8 нм. Наноструктуры получены в результате нанесения наночастиц сульфида свинца на стеклянную подложку и внедрением в пористую матрицу. Процессы самоорганизации наночастиц на подложке и в матрице исследованы методами рентгеновского структурного анализа. Показано, что самоорганизованные наноструктуры представляют собой упорядоченные структуры из плотноупакованных наночастиц. Формирование пространственного упорядочения наночастиц приводит к появлению характерных максимумов в угловой зависимости рентгеновского рассеяния, положение которых определяется периодом упорядоченной структуры. Обнаружено, что вид этой упорядоченности не зависит от размера наночастиц и типа подложки и матрицы. Показано, что расстояние между центрами наночастиц в полученных структурах линейно зависит от их диаметра, а среднее значение коэффициента наклона размерной зависимости составляет  $1,2 \pm 0,1$ .

**Ключевые слова:** квантовая точка, наночастица, сверхрешетка, рентгеновский структурный анализ, сульфид свинца.

### **Введение**

Монодисперсные коллоидные наночастицы (НЧ) могут самостоятельно собираться в упорядоченные массивы, так называемые сверхрешетки (СР) [1]. Такие структуры были получены из металлических, магнитных, полупроводниковых [1, 2] нанокристаллов, а также их бинарных смесей [3]. Сборка наночастиц в периодически упорядоченные сверхрешетки привела к созданию нового класса функциональных материалов, которые не только обладают и усиливают квантоворазмерные эффекты самих НЧ, но и проявляют «коллективные» свойства [2]. В настоящее время практическое применение таких материалов